

牡蛎壳生物滤池处理含盐污水中的硝化特性

彭义亮^{1,2} 熊小京^{1,2*} 郑天凌³ 黄凌风²(1. 厦门大学深圳研究院, 深圳 518057; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361005;
3. 厦门大学生命科学学院, 厦门 361005)

摘 要 采用牡蛎壳为曝气生物滤池填料, 以含 NaCl 的生活污水为处理对象, 在 SBR 操作条件下, 系统考察进水 NaCl 浓度、曝气时间及进水 pH 值等对硝化性能的影响。结果表明, 进水 NaCl 浓度为 10 ~ 15 g/L 时, 平均氨氮去除率可稳定在 97% 以上; 较高浓度 NaCl 对亚硝化菌活性影响较弱, 对硝化菌活性影响较强, 特别是在日曝气时间少于 12 h 时, 其出水中亚硝氮的含率大于 50%; 当进水 pH 值在 6 ~ 9 变化时, 反应器内 pH 值可稳定在 6.5 ~ 7.5, 硝化性能良好, 表明牡蛎壳填料可为硝化反应提供碱度。

关键词 牡蛎壳生物滤池 生活污水处理 硝化反应 氯化钠浓度

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)05-4933-06

Nitrification of saline sewage using oyster shell packing biofilter

Peng Yiliang^{1,2} Xiong Xiaojing^{1,2} Zheng Tianling³ Huang Lingfeng²

(1. Shenzhen Institute, Xiamen University, Shenzhen 518057, China; 2. College of Environmental and Ecological, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The performance on which oyster shell packing biofilter removed ammonia from saline sewage was investigated using different parameters, such as influent NaCl concentration, aeration time and pH. In sequencing batch experiments, 97 percent of ammonia in sewage was removed at concentrations of NaCl ranging from 10 to 15 g/L, indicating that ammonia oxidizing bacteria could tolerate a high salinity. In contrast, nitrite oxidizing bacteria exhibited sensitive to this salinity, resulting in nitrite accumulation. Over 50 percent of nitrite accumulation rate was observed at aeration time of less than 12 h. In the influent pH of 6 ~ 9, nitrification could proceed successfully at a favourable pH of 6.5 ~ 7.5, suggesting that oyster shell played a very important role in alkalinity supply.

Key words oyster shell packing biofilter; sewage treatment; nitrification; NaCl concentration

据报道, 我国淡水资源的人均占有量约为世界人均水平的 1/4, 到 2011 年全国严重缺水的城市达到 400 多座, 占约占城市总数的 2/3。为了缓解淡水资源紧缺问题, 世界各国都加快了开发和利用新水源的步伐。统计显示, 日本与西方发达国家的海水利用规模已达到 $1.2 \sim 2.5 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 香港和青岛海水年利用量已分别达到 $2.75 \times 10^8 \text{ m}^3$ 和 $8.76 \times 10^8 \text{ m}^3$ [1-4]。

研究表明, 城市生活用水中约 35% 用于冲厕, 沿海城市如果采用海水冲厕, 可有效地缓解用水紧缺的压力。然而, 由于海水冲厕污水具有较高的盐度, 这对污水的生化处理工艺势必产生不利的影响 [5-8]。王静等 [9] 采用完全混合活性污泥系统处理

含海水污水, 发现当海水含量达到 36% 时氨氮去除率明显降低, 高盐度下的适宜 pH 值为 8.0 ~ 8.5。陆金仁等 [10] 采用固定化活性污泥处理海水冲厕污水, 发现海水含量在 25% ~ 50% 范围的增大对氨氮的去除没有显著影响。于德爽等 [11] 发现, 在处理含有 30% 海水的生活污水时亚硝酸盐的积累率可达 94%。张雨山等 [12] 发现, 厌氧塘对冲厕海水污水的氨氮去除率为 24.9%。崔正国等 [13] 采用改进膜生

基金项目: 深圳市科技研发资金资助项目 (JCYJ20120830153030587);
深圳虚拟大学园专项经费资助项目 (2012)

收稿日期: 2012-03-21; 修订日期: 2012-04-24

作者简介: 彭义亮 (1986 ~), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制工程方面的研究工作。E-mail: 271991773@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: xiongjx@xmu.edu.cn

物反应器处理海水冲刷污水,氨氮平均去除率可达98.8%。李晓莉等^[14]采用曝气生物滤池处理封闭循环海水养殖废水,发现通过加大曝气强度使DO达到7.0 mg/L运行,氨氮的除率可提高到73.8%;张延青等^[15]利用竹球作为曝气生物滤池填料处理高浓度含氮海水。结果表明,在滤速为0.5~2.5 m/h、温度为18~28℃、气水比为1:1的条件下,氨氮的去除率在70%以上。

牡蛎壳是在海水环境中形成的生物壳质,耐高盐度腐蚀,且具有适合生物栖息的粗糙表面,有利于高盐条件下固着微生物。此外,牡蛎壳含有多种矿物质,其中碳酸钙占90%以上,可作为良好的碱度剂用于硝化反应过程^[16]。叶志隆等^[17-19]系统考察了贝壳填料曝气生物滤池的硝化反应特性。结果表明,当进水的pH范围在5~9时,硝化性能稳定,贝壳中的碳酸钙的溶出能够满足硝化反应的碱度需求。

报道显示,2009年我国的贝类产量为1 053万t,牡蛎是主要的生产品种。废弃牡蛎壳必须采用填埋处置,露天堆放不仅占用土地,而且散发恶臭,孳生蚊蝇,严重影响了沿海城乡人居环境。如果将牡蛎壳作为生物填料用于污水处理,则具有以废治污的双赢效果^[20]。因此,本研究拟采用牡蛎壳作为曝气生物滤池填料,以高盐度的生活污水为处理对象,采用序批式(SBR)操作,系统考察进水中的NaCl浓度、曝气时间及初始pH值等因素对牡蛎壳生物滤池的硝化性能影响,探讨较高盐度条件下稳定硝化处理的可行性,为建立海水冲刷污水的高效处理工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置与操作条件

实验装置如图1所示;采用SBR操作,用污水泵将初沉池水送入储水桶再分装到各个反应系列桶中。反应器内置多孔承托板,牡蛎壳乱堆于承托板上(直径约3 cm,堆积空隙率约为90%),散气管置于承托板之下,DO为4 mg/L,HRT为34 h(SBR周期按原水换水率70%计),温度为15~30℃。

1.2 原水组成

原水取自深圳市龙岗区某产业园生活污水处理站的初沉池,其主要水质参数为:100~400 mg/L COD, 15~45 mg/L NH_4^+-N 2~8 mg/L 总磷 0.5~4.0 mg/L $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 0.05~0.1 mg/L $\text{NO}_2^- -\text{N}$; pH值为6~8。

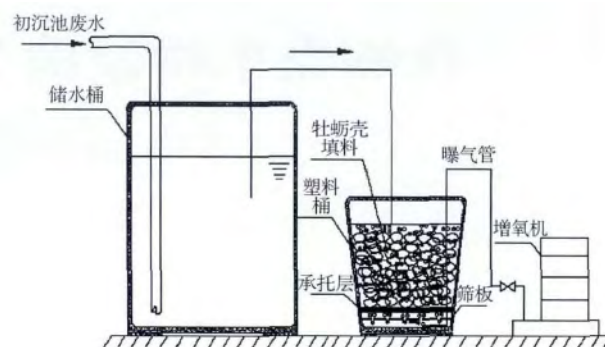


图1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

1.3 操作方法

1.3.1 挂膜阶段

于3个30 L的塑料桶,分别放入12 L牡蛎壳填料、20 L原水和0.3%的EM菌原液,采用序批式、24 h曝气操作,每天用50%的新原水交换反应液,并定期观察牡蛎壳表面的生物膜附着及检测氨氮去除效果等进展情况,当氨氮去除率稳定在80%以上时,认为挂膜操作完成(约需2~3周)。

1.3.2 影响实验阶段

取出3个塑料桶内牡蛎壳,混合后均分成5份(堆体积约7.2 L/份),再分装至1至5号反应系列桶中运行各个反应系列。实验中SBR操作周期为24 h,每次更换原水体积占反应体积的70%;用投加NaCl调整原水的盐度,用NaOH和HCl溶液调整原水的pH值;单因素实验进行中,每隔2~3 d对各反应系列取样,分析换水前后的氨氮、硝氮与亚硝氮浓度;当运行至硝化处理基本达到稳定时(硝化率变动范围在5%以内),于操作周期内每隔数小时取样,考察SBR周期内的氨氮、硝氮及亚硝氮浓度的时间变化。

NaCl投加浓度、曝气方式以及初始pH值对牡蛎壳生物滤池硝化性能影响实验的条件为:

(1) NaCl投加浓度的影响: NaCl浓度分别为2、10和15 g/L, pH值为7,连续曝气;

(2) 曝气方式的影响: 单周期中的曝气时段分别为8、12和24 h, pH值为7;

(3) 进水pH值的影响: pH值分别6、7、9;连续曝气。

根据实际海水冲刷污水中的盐度水平^[9,10],在设计曝气方式和进水pH值的影响实验方案中,原水的NaCl投加浓度设为10 g/L。

1.4 分析方法

氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定; 硝氮采用国标的紫外分光光度法 (HJ/T 346-2007) 测定; 亚硝氮采用 N-(1-萘基)-乙二胺分子吸收分光光度法; pH 采用 PHS-3C 便携式 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 进水 NaCl 浓度对硝化性能的影响

图2反映出进水 NaCl 浓度增加对氨氮去除效果的影响。可以看出, 虽然实验期间进水的氨氮浓度因生活污水水质波动而出现 13 ~ 45 mg/L 之间的显著变动, 但是当进水中的 NaCl 浓度从低浓度的 2 g/L 逐渐增大到较高浓度的 10 和 15 g/L 时, 出水的氨氮浓度变动很小, 基本稳定在 1.0 mg/L 左右, 平均去除率可保持在 97% 左右, 表明牡蛎壳生物滤池显示出较高的氨氧化性能, 即使 NaCl 浓度达到了 15 g/L 时, 出水的氨氮浓度并未出现增大趋势。王静等在采用活性污泥法处理含海水污水时, 发现海水含量达到 36% 时氨氮去除率明显降低^[9]。虽然本实验反应体系中的 NaCl 浓度值已超过了海水含率为 50% 的盐度(海水的最大盐浓度约为 25 g/L), 氨氮去除率并未出现降低趋势。由此推断, 在较高盐度环境中形成的牡蛎壳生物膜内可能生存着耐受较高盐度的硝化菌^[7]。

图3给出了进水 NaCl 浓度对出水氧化态氮浓度的影响。可以看出, 在进水的 NaCl 浓度从 2 g/L 逐渐增大到 10 ~ 15 g/L 期间, 滤池出水中氧化态氮 ($\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$) 浓度在 10 ~ 45 mg/L 之间变动, 其趋势与图2中进水氨氮的浓度变动基本一致, 表明在较高盐度环境条件下, 氨氮主要被转化为氧化态氮。从图中还看到, 进水中氧化态氮浓度为 7 ~ 12 mg/L, 这是换水时 30% 剩余反应液中含有的氧化态氮。

图4反映出进水 NaCl 浓度分别为 2、10 和 15 g/L

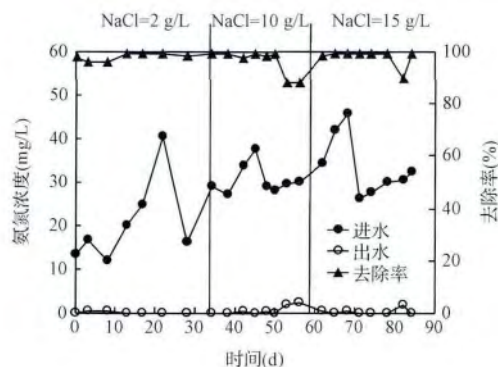


图2 进水 NaCl 浓度对氨氮去除效果的影响

Fig. 2 Effect of influent NaCl concentration on ammonia removal

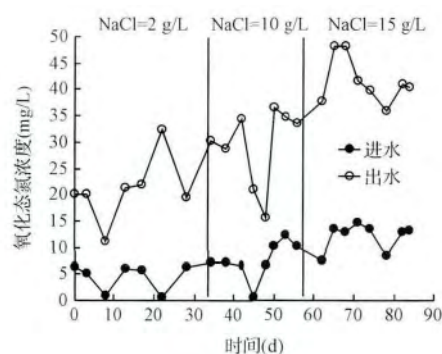


图3 进水 NaCl 浓度对出水氧化态氮浓度的影响

Fig. 3 Effect of influent NaCl concentration on production of oxidized nitrogen

运行的硝化特性比较。可以看出, 当进水 NaCl 浓度为 2 g/L 时, 在反应 12 h 时氨氮浓度从 40 mg/L 降至 1.0 mg/L, 97.5% 的氨氮被去除, 亚硝氮浓度在反应 7 h 时达到最大的 1.0 mg/L, 反应 12 h 时降至 0; 而在进水 NaCl 浓度为 10 和 15 g/L 时, 在反应 12 h 时氨氮浓度分别降至 17.2 mg/L 和 19.7 mg/L, 仅有 58.2% 和 52.0% 的氨氮被去除, 亚硝氮浓度达到

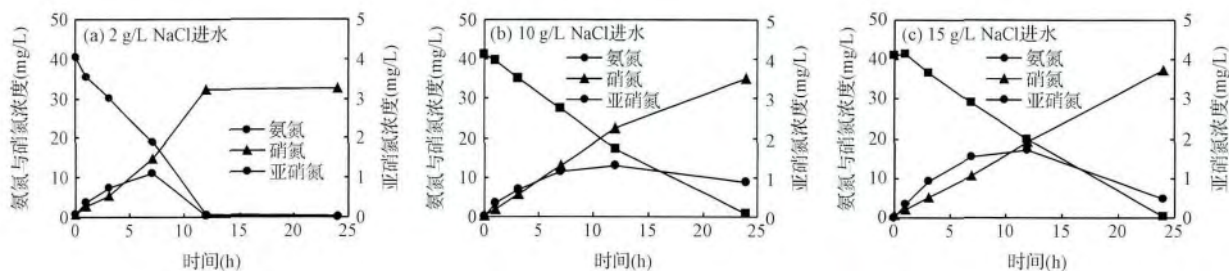


图4 不同 NaCl 浓度进水的硝化特性比较

Fig. 4 Nitrification of sewage at various NaCl concentrations

最大(1.2~1.5 mg/L),反应24 h时,氨氮浓度均降至1.0 mg/L左右,亚硝氮浓度稳定在0.5 mg/L左右。好氧生物氨氧化反应中,氨氮首先在亚硝化菌的作用下转化为亚硝酸态氮,之后在硝化菌的作用下转化为硝酸态氮,当硝化菌活性低于亚硝化菌时,就会出现亚硝氮现象。当反应体系中的NaCl浓度高于10 g/L时,与亚硝化菌相比硝化菌更容易受到盐度抑制影响,表现为出水中含有亚硝氮。该结果与于德爽等研究含海水污水的短程硝化反硝化中的结论取得一致^[11]。

2.2 曝气时间对硝化性能的影响

图5反映出进水NaCl浓度为10 g/L、采用8、12和24 h/d曝气操作时的硝化性能比较。可以看出,在采用8 h/d和12 h/d曝气运行时,出水中氧化态氮的平均生成率分别为20%和40%左右,而采用24 h曝气时可达75%左右。可见较高盐度进水条件下,不充足的曝气运行容易导致氨氮转化率的降低。

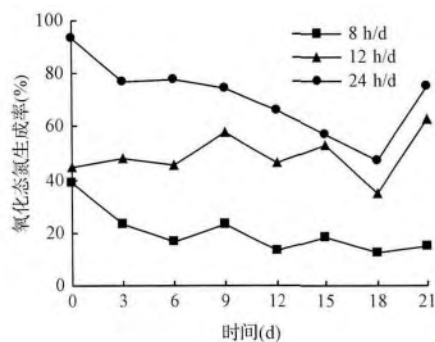


图5 曝气时间对硝化性能的影响

Fig. 5 Effect of aeration time on production of oxidized nitrogen

图6反映出曝气时间对亚硝氮积累率的影响。可以看出,当采用8 h/d和12 h/d曝气操作时,运行达到稳定时的亚硝氮积累率分别稳定在60%和50%左右,而采用24 h/d曝气操作时,亚硝氮积累仅为7.5%,我们推测,在SBR运行周期中的12~24 h,亚硝态氮在分子态的氧作用下转化为硝态氮。可见较高盐度的进水条件下,曝气时间不能短于12 h/d,否则出水中的亚硝氮容易产生积累。

2.3 进水pH值对硝化性能的影响

海水水质监测数据显示,海水的pH值范围为8.0~9.5,含海水的生活污水pH值基本在6~9范围变动^[4-6]。图7反映出进水pH值分别为6、7和9

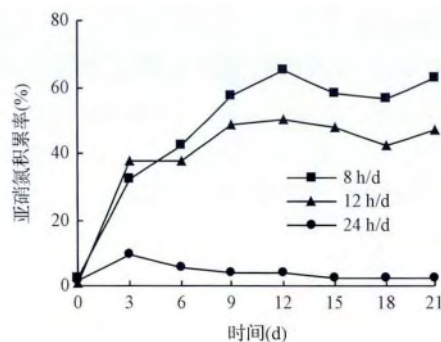


图6 曝气时间对亚硝氮积累率的影响

Fig. 6 Effect of aeration time on nitrite accumulation rate

时,出水氨氮、硝态氮及亚硝态氮的浓度比较。可以看出,各进水pH值反应系列的硝化性能基本保持在同一水平,氨氮平均去除率与氧化态氮平均生成率均能达到97%和90%以上,表明较高盐度的进水条件下,弱酸性和弱碱性的进水对牡蛎壳生物滤池的硝化性能影响很小。

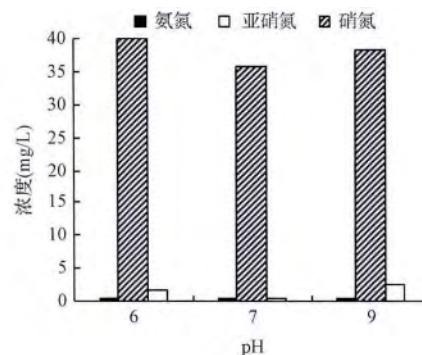


图7 进水pH值对硝化性能的影响

Fig. 7 Effect of influent pH on nitrification

图8反映出不同进水pH条件下反应体系pH值的时间变化。可以看出,当反应时间大于2 h时,

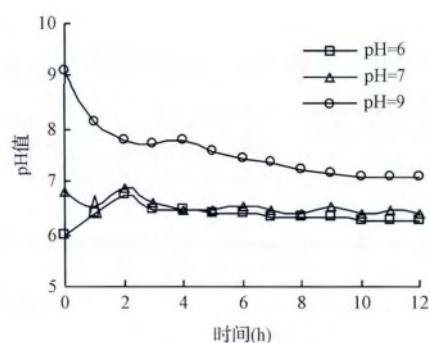


图8 不同进水pH值的反应体系pH值的时间变化

Fig. 8 Time course of pH in biofilter at various influent pH

进水 pH 值分别为 6 和 7 的反应体系 pH 稳定在 6.5 左右,而进水 pH 为 9 的反应体系 pH 稳定在 7.5 左右;究其原因,可能是在 pH 值为 6 时牡蛎壳容易溶出钙离子为反应体系提供碱度,表现为反应体系的 pH 值逐渐上升,而在 pH 值为 9 时反应体系自身的碱度优先被硝化反应利用,表现为反应体系中的 pH 逐渐降低^[17-19]。

3 结 论

(1) 牡蛎壳生物滤池在处理 NaCl 浓度为 10 ~ 15 g/L 的生活污水时,硝化性能良好,平均氨氮去除率达到 97% 以上。

(2) 高 NaCl 浓度环境中亚硝化菌活性更容易受到抑制,当日曝气时间小于 12 h 时,出水中亚硝氮积累率达到 50% 以上。

(3) 进水 pH 值在 6 ~ 9 范围的变动不会对硝化性能产生影响,牡蛎壳填料对弱酸性进水显示出良好的缓冲作用。

参 考 文 献

- [1] 程宏伟,林里,刘德明. 香港应用海水冲厕工程综述. 福建建筑 2010, (8): 1-3
Cheng Hongwei, Lin Li, Liu Deming. Application of Hongkong seawater toilet-flushing engineering. Fujian Jianzhu 2010, (8): 1-3 (in Chinese)
- [2] 刘洪滨. 青岛市海水利用产业发展现状及展望. 海洋通报 2006, 25(2): 34-40
Liu Hongbin. Development status and forecast of seawater utilization industry in Qingdao City. Marine Science Bulletin 2006, 25(2): 34-40 (in Chinese)
- [3] 刘康. 海水冲厕利用前景分析——以青岛市为例. 海洋开发与管理 2003, 20(6): 17-19
Liu Kang. Prospect analysis of seawater toilet-flushing utilization—A case study of Qingdao City. Ocean Development and Management 2003, 20(6): 17-19 (in Chinese)
- [4] 余占环,林在芳,梅亚青. 海水冲厕及后续污水处理的应用与研究进展. 西南给排水 2008, 29(6): 9-12
Yu Zhanhuan, Lin Zaifang, Mei Yaqing. Progress in application and research on seawater toilet-flushing and its following sewage treatment. Southwest Water & Wastewater, 2008, 29(6): 9-12 (in Chinese)
- [5] 崔有为,王淑莹,宋学起,等. NaCl 盐度对活性污泥处理系统的影响. 环境工程 2004, 22(1): 19-21
Cui Youwei, Wang Shuying, Song Xueqi, et al. Impact of NaCl salinity on activated sludge treatment system. Environmental Engineering 2004, 22(1): 19-21 (in Chinese)
- [6] 寇希元,张雨山,王静. 海水冲厕技术研究与与应用进展. 海岸工程 2009, 28(2): 83-89
Kou Xiyuan, Zhang Yushan, Wang Jing. Progress in research and application on seawater toilet-flushing technologies. Coastal Engineering 2009, 28(2): 83-89 (in Chinese)
- [7] Hamoda M., Al-Attar I. Effects of high sodium chloride concentrations on activated sludge treatment. Water Science and Technology 1995, 31(9): 61-72
- [8] 邢秀强. 海水冲厕技术存在的问题及解决措施. 中国给水排水 2007, 23(10): 5-8
Xing Xiuqiang. Problems of seawater toilet-flushing technologies and solving measures. China Water & Wastewater, 2007, 23(10): 5-8 (in Chinese)
- [9] 王静,张雨山. 海水盐度对完全混合活性污泥法氨氮去除率的影响研究. 工业水处理 2000, 20(4): 18-19
Wang Jing, Zhang Yushan. Impact of seawater salinity on complete mixing activated sludge process in ammonia nitrogen removal. Industrial Water Treatment 2000, 20(4): 18-19 (in Chinese)
- [10] 陆金仁,崔正国,单宝田,等. 固定化活性污泥处理海水冲厕污水研究. 海洋科学 2006, 30(2): 10-15
Lu Jinren, Cui Zhengguo, Shan Baotian, et al. Research on treatment of seawater toilet-flushing sewage by immobilized activated sludge. Marine Science 2006, 30(2): 10-15 (in Chinese)
- [11] 于德爽,彭永臻,宋学起,等. 含海水污水的短程硝化反硝化. 环境科学 2003, 24(3): 50-55
Yu Deshuang, Peng Yongzhen, Song Xueqi, et al. Short-cut nitrification-denitrification of sewage containing seawater. Environmental Science 2003, 24(3): 50-55 (in Chinese)
- [12] 张雨山,王静,寇希元,等. 水生植物塘处理冲厕海水的试验研究. 中国给水排水 2004, 20(4): 9-12
Zhang Yushan, Wang Jing, Kou Xiyuan, et al. Study on treatment of toilet-flushing seawater by aquatic plant pond. China Water & Wastewater 2004, 20(4): 9-12 (in Chinese)
- [13] 崔正国,单宝田,王修林,等. 改进的一体式膜生物反应器处理海水冲厕污水研究. 水处理技术 2010, 36(6): 104-107
Cui Zhengguo, Shan Baotian, Wang Xiulin, et al. Research on treatment of seawater toilet-flushing sewage by improved integrative membrane bioreactor. Technology of Water Treatment 2010, 36(6): 104-107 (in Chinese)
- [14] 李晓莉,刘付永忠,石太宏. 曝气生物滤池应用于封

- 闭循环海水养殖系统的试验研究. 环境科技 **2009**, 22(2): 9-12
- Li Xiaoli, Liu Fu Yongzhong, Shi Taihong. Study on biological aerated filter applied in closed recirculating marine aquaculture system. Environmental Science and Technology **2009**, 22(2): 9-12 (in Chinese)
- [15] 张延青, 王森, 刘鹰. 利用竹球作为曝气生物滤池填料处理高浓度含氮海水的实验研究. 农业环境科学学报 **2007**, 26(4): 1287-1291
- Zhang Yanqing, Wang Sen, Liu Ying. Research on treatment of strong nitrogen seawater by biological aerated filter with bamboo ball as its media. Journal of Agro-Environment Science **2007**, 26(4): 1287-1291 (in Chinese)
- [16] 董晓伟, 姜国良, 李立德, 等. 牡蛎综合利用的研究进展. 海洋科学 **2004**, 28(4): 62-65
- Dong Xiaowei, Jiang Guoliang, Li Lide, et al. Research progress in comprehensive utilization of oyster. Marine Science **2004**, 28(4): 62-65 (in Chinese)
- [17] 叶志隆, 熊小京, 芦敏. 贝壳填料曝气生物滤池的硝化特性研究. 中国给水排水 **2006**, 22(3): 1-3
- Ye Zhilong, Xiong Xiaojing, Lu Min. Research on nitrification characteristics of biological aerated filter with shell as its media. China Water & Wastewater **2006**, 22(3): 1-3 (in Chinese)
- [18] 熊小京, 叶志隆. 贝壳与球形塑料填料曝气生物滤池的硝化特性比较. 厦门大学学报 **2005**, 44(4): 538-541
- Xiong Xiaojing, Ye Zhilong. A comparison of nitrification characteristics between shell and spherical plastic as biological aerated filter media. Journal of Xiamen University, **2005**, 44(4): 538-541 (in Chinese)
- [19] 熊小京, 申茜, 王新红, 等. 缺氧/好氧牡蛎壳生物滤池的氮磷去除性能研究. 环境科学与技术, **2008**, 31(12B): 76-79
- Xiong Xiaojing, Shen Qian, Wang Xinhong, et al. Study on nitrogen and phosphorus removal performance of Anoxic/Aerobic biological filter with oyster shell as its media. Environmental Science & Technology **2008**, 31(12B): 76-79 (in Chinese)
- [20] 苗建银, 赵海培, 李超柱, 等. 牡蛎壳的开发利用. 水产科学 **2011**, 30(6): 369-372
- Miao Jianyin, Zhao Haipei, Li Chaozhu, et al. Development and utilization of oyster shell. Fisheries Science, **2011**, 30(6): 369-372 (in Chinese)